

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-503194

(43) 公表日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 6 D 5/00		9280-4H	C 0 6 D 5/00	Z
B 6 0 R 21/26		8817-3D	B 6 0 R 21/26	
C 0 6 B 21/00		9280-4H	C 0 6 B 21/00	
31/28		9280-4H	31/28	
43/00		9280-4H	43/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-506427
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)7月19日
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)2月2日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 4 / 0 8 2 0 1
(87) 国際公開番号 W O 9 5 / 0 4 7 1 0
(87) 国際公開日 平成7年(1995)2月16日
(31) 優先権主張番号 0 8 / 1 0 1 , 8 4 8
(32) 優先日 1993年8月4日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M
C , N L , P T , S E) , C A , J P , K R

(71) 出願人 オートモーティブ システムズ ラボラト
リー インコーポレーテッド
アメリカ合衆国 ミシガン州48331、ファ
ーミントン ヒルズ、スイート B-12、
ハガーティール ロード 27200
(72) 発明者 プール, ドナルド アール.
アメリカ合衆国 ワシントン州 98072、
ウッディンヴィル、エス.イー.77ス アベ
ニュー 23327
(74) 代理人 弁理士 葛和 清司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 低残留性のアジド化合物を含有していないガス発生組成物

(57) 【要約】

本発明は、燃焼時に、少量のみの固形燃焼生成物を伴い、ガス状生成物に変換され、これによってガス通過問題を最低にすることができる、高毒性のアジド化合物を含有していないガス発生剤組成物を提供する。本発明はまた、組成物中に窒素含有燃料TAGNを使用するガス発生剤の安全な製造方法を提供する。これらの組成物は、自動車および航空機乗員の膨脹性拘束バッグに特に適している。本発明によって、TAGNと相安定化した硝酸アンモニウム(PSAN)とを有利に、かつまた安全に組合わせて、少量のみの固形燃焼生成物を伴う高容積の無毒性ガスの生成が達成される。

【特許請求の範囲】

1. 車両または航空機乗員の膨脹性拘束デバイス用の、燃焼時にガスを発生するアジド化合物を含有していないガス発生組成物であって、(a) 相安定化した硝酸アンモニウム (PSAN) ; (b) 硝酸トリアミノグアニジン、硝酸ジアミノグアニジン、硝酸モノアミノグアニジン、硝酸グアニジン、3-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール-5-オンおよびその塩、ウラゾール、トリアゾール類、テトラゾール類およびその塩、オキサミド、オキサリルジヒドラジド、メラミン、ピリジン類からなる群およびこの群の2種または3種以上の混合物から選択される少なくとも1種の窒素含有燃料 ; および (c) 0~12%の有機ポリマー結合剤からなるガス発生組成物。
2. PSAN対燃料比が、平衡排出ガスに許容される酸素量を0~3.0容積%にするように調節されている、請求項1に記載のガス発生組成物。
3. 上記比が、酸素許容量を0~約2.0容積%にする比である、請求項2に記載のガス発生組成物。
4. PSANの量が、組成物の約50~80重量%である、請求項1に記載のガス発生組成物。
5. 燃料が、硝酸トリアミノグアニジン (TAGN) からなる、請求項4に記載のガス発生組成物。
6. (a) PSAN、約64.7重量% ; (b) TAGN、約31.77重量% ; および (c) オキサミド、約35.3重量%の混合物からなる、請求項5に記載のガス発生組成物。
7. (a) PSAN、約64.90重量% ; (b) TAGN、約28.08重量% ; および (c) オキサミド、約7.02重量%の混合物からなる、請求項5に記載のガス発生組成物。
8. (a) PSAN、約59.4重量% ; (b) TAGN、約32.48重量% ; および (c) 硝酸グアニジン、約8.12重量%の混合物からなる、請求項5に記載のガス発生組成物。
9. (a) PSAN、約60.51重量% ; および (b) TAGN、約39.5

法であって、(a) 湿式法により水またはアルコールにより湿潤させた硝酸トリアミノグアニジンを生成し、(b) 重量計量した上記湿った硝酸トリアミノグアニジンを、重量計量した乾燥硝酸アンモニウムおよび乾燥硝酸カリウムと混合して、湿ったガス発生剤混合物を生成させ、(c) 乾燥させ、このようにして得られた乾燥ガス発生剤混合物を粉砕して、粉末を生成させ、次いで (d) この粉末を加圧下にベレットに成型する工程からなる、前記製造方法。

0重量%の混合物からなる、請求項5に記載のガス発生組成物。

10. (a) PSAN、約59.30重量% ; および (b) TAGN、約40.70重量%の混合物からなる、請求項5に記載のガス発生組成物。
11. (a) PSAN、約60.40重量% ; および (b) TAGN、約39.60重量%の混合物からなる、請求項5に記載のガス発生組成物。
12. PSANと燃料とが混合され、次いでベレットの形態に圧縮成型されており、このベレット状組成物は燃焼させた場合に、その燃焼速度が1000psiで0.3インチ/秒よりも実質的に早くなるように、約50~80重量%の酸化剤が存在している、請求

項1に記載のアジド化合物を含有していないガス発生組成物。

13. 結合剤が、エポキシ、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタンおよびブタジエンゴムからなる群および上記ポリマーの2種または3種以上の混合物から選択される、請求項1に記載のガス発生組成物。
14. 請求項5に記載のアジド化合物を含有していないガス発生組成物の製造方法であって、(a) 重量計量した硝酸アンモニウムおよび硝酸カリウムを一括に、熱水中に溶解し、(b) 生成する溶液を冷却させ、次いで乾燥させて、乾燥PSANを生成させ、(c) 粉末に粉砕し、このようにして得られた乾燥PSANの重量を計量し、(d) 硝酸トリアミノグアニジン含有燃料を乾燥させ、次いで重量計量し、(e) 上記乾燥PSANと乾燥燃料とを混合し、(f) 生成する乾燥混合物を粉末に粉砕し、次いで (g) この粉末を加圧下にベレットに成型する工程からなる、前記製造方法。
15. 請求項5に記載のアジド化合物を含有していないガス発生組成物の製造方法であって、(a) 重量計量した硝酸アンモニウムおよび硝酸カリウムを、湿った状態の硝酸トリアミノグアニジンと混合し、次いで乾燥させ、生成する乾燥混合物を粉末に粉砕し、次いで (b) この粉末を加圧下にベレットに成型する工程からなる、前記製造方法。
16. 請求項5に記載のアジド化合物を含有していないガス発生組成物の製造方

【発明の詳細な説明】

低残留性のアジド化合物を含有していない
ガス発生組成物

本出願は、1992年4月13日付で出願され、現在放棄されている特許出願 Serial No. 07/867,439 の継続出願である。

発明の背景

発明の分野

車両および航空機乗員拘束用の膨脹性デバイスはかなり以前から世界的に開発されている。乗員拘束デバイスを膨脹させるための多くのガス発生組成物に関して特許が与えられている。膨脹性ガスは無毒性であるべきものとする厳格な要件が存在しているにもかかわらず、全部ではないとしても、現在使用されている大部分の膨脹性ガスは、アジド化合物、特にナトリウムアジドを基材とするものである。

アジド化合物は格別の毒性を有することから、ナトリウムアジド (またはその他のアジド化合物) の使用は、ガス発生剤の製造を格別に高価なものとし、かつまた危険なものとしている。さらにまた、未燃焼ガス発生装置の潜在的有害性および廃棄問題も考慮されなければならない。アジド化合物を含有していないガス発生剤は、アジド化合物を基材とする発生剤に比較して、その毒性に関して格別に有利であるものと信じられる。

アジド化合物を基材とする発生剤が付随するもう一つの問題は、これらのガス生成率が比較的貧弱であることにある。アジド化合物を基材とするガス発生剤の主要ガス源であるナトリウムアジドの窒素含有量は、64.6%にすぎない。従って、ナトリウムアジドを効果的なガス発生剤にするためには、そこに酸化剤およびスラグ形成剤などの別の物質を添加しなければならない。これらの添加剤はガスをほとんど発生しないか、または全く発生しないので、ガスの総生成率は約40~55重量% (またはガス発生剤100gあたり、ガス約1.3~2.0モル) に減少される。

クリーンな膨脹性ガスを得るためには、ガス発生生成物が非気体状部分 (45

～60%)を含有しているか、または減別する必要がある。このフィルターは追加の容積が必要とし、従ってガス発生装置の大きさを大きくする必要が生じる。この大容積の非気体部分は非常に熱く、ガス発生装置内に残されると、ガス発生装置を熱し、「ソークバック」(soak back)温度の問題をもたらすことがある。

従って、さらに多量の気体を発生し、かつまた固形物含有量がより少ないガス発生剤は種々の利点を有する。アジト化合物を含有していないガス発生剤を使用することによって、前記問題を解消する試みが種々なされている。

従来技術の説明

米国特許4,909,549および同4,948,439に記載の組

成物は、ガス発生組成物として、金属酸化物および酸化剤化合物(アルカリ金属、アルカリ土類金属、および硝酸アンモニウムまたは過塩素酸塩)と組合わせて、テトラゾール化合物またはトリアゾール化合物を使用するものである。

米国特許5,035,757に記載の組成物は、さらに容易に濾過できる固形生成物をもたらすが、ガス生成率は実質的に改善されていない。

米国特許3,954,528には、酸化性物質と組合わせて、硝酸トリアミノグアニジン(“TAGN”)および合成ポリマー結合剤を使用することを開示している。この酸化性物質には、硝酸アンモニウム(“AN”)が含まれているが、相安定化した硝酸アンモニウム(“PSAN”)の使用は示唆されていない。この特許には、大量の一酸化炭素および水素が許容され、望まれる銃器またはその他のデバイスで使用するための推進剤の調製が教示されている。

米国特許3,044,123には、主要成分としてANを含有する固形推進剤ペレットの製造方法が記載されている。この方法は酸化性有機結合剤(例えば、セルロースアセテート、PVC、PVA、アクリロニトリルおよびスチレン-アクリロニトリル)の使用を必要としており、引き続いてこの混合物を圧縮成型して、ペレットを形成し、次いでこのペレットを加熱処理する必要がある。これらのペレットは、市販のANが使用されており、特許請求されてい

剤は硝酸アンモニウム、ポリエステル型結合剤およびオキサミドおよび硝酸グアニジンから選択される燃料からなる。

米国特許4,124,368には、硝酸カリウムを使用することによって、硝酸アンモニウムの爆発を防止する方法が記載されている。

米国特許4,552,736および同5,098,683には、フッ化カリウムを使用して、遷移相における硝酸アンモニウムの膨脹および収縮を排除することが記載されている。

米国特許5,074,938には、ボロンを含有しており、ロケットモーターに有用な推進剤の酸化剤として、相安定化した硝酸アンモニウムを使用することが記載されている。

米国特許4,925,503には、爆発性組成物が記載されており、この組成物は高エネルギー物質、例えば硝酸アンモニウムおよびポリウレタンポリアセタールエラストマー

結合剤からなり、この結合剤成分は本発明の焦点物質である。米国特許3,071,617には、酸素平衡および排気ガスに関する長編の公知の考察が記載されている。

米国特許4,300,962には、硝酸アンモニウムおよびニトロアゾールのアンモニウム塩からなる爆薬が記載されている。

米国特許3,719,604には、ガス発生性組成物が記載されており、この組成物はアゾテトラゾールまたはジテトラゾールのアミノグアニジン塩を含有する。

米国特許5,034,072には、爆薬の製造に5-オキソ-3-ニトロ-1,2,4-トリアゾール、ニトロセルロースおよび液状硝酸エステルを使用することが記載されており、この組成物は硝酸アンモニウム含有推進剤と比較して、疎水性に乏しいものである。

米国特許5,125,684には、クラッシュバッグに使用するための押出し成型可能な推進剤が記載されており、この推進剤は酸化剤塩、セルロースベースの結合剤およびガス発生性成分からなる。

る組成物が大量の一酸化炭素を生成することから、温度サイクルにより損害を受けることは確実である。

米国特許5,034,072は、推進剤および爆薬用の起爆剤(HMX、RDX、TABなど)の代用品として、5-オキソ-3-ニトロ-1,2,4-トリアゾールを使用することに基づくものである。この化合物はまた、3-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-5-オン(“NTO”)と称されるものである。この特許の請求の範囲には、NTO、ANおよび不活性結合剤を包含する火薬組成物を包含しているものと見做される。この結合剤は不活性であると記されているが、燃焼反応に完全に組込まれており、エアバック膨脹を不適切なものとする一酸化炭素を生成する。

米国特許5,197,758には、アミノアゾールの遷移金属錯体、特に5-アミノテトラゾールおよび3-アミノ-1,2,4-トリアゾールの銅およびアエン錯体である無アシド燃料を含有しており、乗員拘束システムの膨脹性エアバッグに有用なガス発生性組成物が記載されている。

前記米国特許5,035,757および同3,954,528に加えて、本出願が継続出願に相当する出願Serial No.07/867,439には、下記米国特許出願が引用されている。

米国特許4,931,112には、自動車用エアバッグガス発生組成物が記載されており、この組成物は無水であって、基本的にNTO(5-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-3-オン)および酸化剤からなる。

米国特許4,601,344には、大量の窒素ガスを発生し、

消火に有用である、窒素含有量が多い添加剤およびグリシジルアジドポリマーを含有するガス発生性組成物が記載されている。

米国特許4,234,363には、固形推進性水素発生剤が記載されており、これは酸化剤、燃料およびポリエステル結合剤などの結合剤からなり、この発生剤は化学レーザーシステムに有用である。

米国特許4,111,728には、膨脹性救命用具および類似用具の、あるいはまたロケット推進剤として有用なガス発生剤が記載されており、このガス発生

米国特許5,139,588には、自動車乗員拘束デバイスに有用な、アジト化合物を含有していないガス発生剤が記載されており、この発生剤は燃料、酸化剤および添加剤からなる。

本発明の要旨

本発明により、燃焼するとガスを排出する、車両および航空機乗員拘束デバイス用のアジト化合物を含有して

いないガス発生組成物が提供され、この組成物は、(a)相安定化した硝酸アンモニウム(PSAN);(b)硝酸トリアミノグアニジン、硝酸ジアミノグアニジン、硝酸モノアミノグアニジン、硝酸グアニジン、3-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-5-オンおよびその塩、ウラゾール、トリアゾール類、テトラゾール類およびその塩、オキサミド、オキサリルジヒドラジド、メラミン、ピリミジン類からなる群およびこの群の2種または3種以上の混合物から選択される少なくとも1種の窒素含有燃料;および(c)0～12%の範囲で存在する任意の有機ポリマー結合剤からなる。

本発明のもう一つの態様において、アジトを含有していないガス発生組成物の製造方法が提供され、この方法は、(a)重量計量した硝酸アンモニウムおよび硝酸カリウムを混ぜた硝酸トリアミノグアニジンと混合し、乾燥させ、生成する乾燥混合物を粉末に粉砕する工程;および(b)この粉末を加圧下にペレットに成型する工程;からなる。

好適態様の詳細な説明

高毒性のアジト化合物を含有していないガス発生組成物が提供される。この組成物は、燃焼すると、少量のみの固形燃焼生成物を伴い、ガス状生成物を生成し、これによりガス濾過問題が最低にされる。このガス発生剤の安全な製造方法がまた提供される。これらの組成物は自動車および航空機用の膨脹性乗員拘束バッグに特に適し

ている。

1 態様において、本発明はガス発生組成物からなる。本発明によるガス発生組

成物の主要利点は、ガス生成率が非常に大きく、従って固形燃焼生成物の収率が低い点にある。90重量%より大きいガス生成率が得られ、従って固形燃焼生成物の生成は僅かに10%（多くても）のみである。実際の収率は、約94%のガスおよび6%の固形燃焼生成物であり、従って自動車および航空機のエアバッグ用の従来のガス発生剤に比較して格別に良好である。この高いガス生成率はガス発生装置をより小型化することを可能にし、かつまた低い固形物産出率はより小型で安価なフィルターの使用を可能にする。

好適態様において、本発明はまた、燃焼すると排出ガス生成する、膨脹性車両または航空機乗員拘束デバイス用のアジド化合物を含有していないガス発生剤を提供する。この発生剤は、a) 酸化剤としてPSAN、およびb) 少なくとも1種の窒素含有燃料からなる。本発明の組成物には、結合剤を配合することでもできるが、好適態様では、結合剤を含有していない点に特別の特徴を有する。本発明の実施に適する燃料は高窒素含有量および低一酸化炭素含有量を有しており、これによって高速燃焼が達成され、かつまた燃焼時点で生成される一酸化炭素の量を最低にすることができる燃料である。本発明で使用するのに適する燃料は、TAGN、硝酸ジアミノグアニジン（“DAGN”）、硝酸モノグアニジン（“MAGN”）、硝酸グアニジン（“GN”）、

NTOおよびNTOの塩、ウラゾール、トリアゾール類、テトラゾール類およびテトラゾール類の塩、オキサミド、オキサリルジヒドライド、メラミン、ピリミン類からなる群およびこの燃料群の2種または3種以上の混合物から選択される。好適燃料は、TAGNまたは前記したような少なくとも1種の別の燃料とのTAGNを多割合で含有する混合物である。酸化剤対燃料の比は好ましくは、平衡排出ガスに許容される酸素量が0~2または3容量%、さらに好ましくは0~2容量%に調節する。結合剤はエポキシ、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタンおよびブタジエンゴムからなる結合剤ポリマーおよびこれらのポリマーの2種または3種以上の混合物からなる群から選択すると好ましい。

エアバッグ膨脹用の好適ガス発生組成物の1種は、a) PSAN、約64.7重量%、およびb) TAGN、約31.77重量%、およびc) オキサミド、約

らせたTAGNを生成し、b) 重量計量した上記の湿ったTAGNを、重量計量した乾燥ANおよび乾燥KNと混合して、湿ったガス発生剤混合物を生成させ、c) 乾燥させ、このようにして得られた乾燥ガス発生剤混合物を粉砕して、粉末を生成させ、次いでd) この粉末を加圧下にペレットに成型する、工程からなる。

本発明によるガス発生剤の安全な製造方法は、TAGNまたはTAGNと別の物質との混合物をANまたはPSANとともに使用する組成物に主として適用される。

TAGNは、乾燥状態で、約45krcmの衝撃感受性を有するクラスAまたはクラス1.1爆薬であり、従って取り扱い、輸送および貯蔵に関して安全基準が存在する。TAGNは通常、水またはアルコールにより湿らせた状態で危険を減少させて出荷され、貯蔵される。

TAGNは、米国特許5,041,661；同3,950,421；同3,285,958；および同4,800,232に記載されている数種の方法によって容易に製造することができる。これらの方法は結晶型TAGNを生成させ、この結晶は、当該方法の最終段階で洗浄、乾燥される。TAGNを乾燥させる代りに、TAGNを湿ったままでANと、またはANとカリウム塩との組合わせと混合すると、TAGNが低感受性の混合物に変換され、これにより乾燥TAGNの取扱い上の問題が回避される。この方法はまた、分離したPSANの製造工程を省略させる。この方法の主要利点は、乾燥する必要がなく、かつまた乾燥状態で爆発性のまま取扱

う必要がない点にある。

酸化剤

酸化剤（PSAN）は、酸素を提供して、全部の炭素を二酸化炭素に、かつまた水素を水に変換させる。ANの使用に付随する主要問題の一つは、ANが数種の結晶相変化を受けることにある。これらの相の一つは、約32℃で生じ、容積の大きい変化を伴う。相当量のANを含有するガス発生剤が、この温度の上下で熱的に循環されると、AN結晶は膨脹し、次いで収縮し、形状を変えて、ガス発

3.53重量%の混合物からなる。もう1種の好適組成物は、a) PSAN、約59.3~約60.5重量%、およびb) TAGN、約39.5~約40.7重量%の混合物からなる。さらにもう1種の好適組成物は、a) PSAN、約59.4重量%、b) TAGN、約32.48重量%、およびc) GN、約8.12重量%からなる。適当な組成物のもう1種の例は、a) PSAN、約52.5重量%、およびb) NTO、約47.5重量%からなる。

もう1つの好適態様において、本発明のガス発生組成物は、酸化剤と燃料とを混合し、次いでペレット形態に圧

縮したものであって、酸化剤が約50~80重量%の量で存在しており、これによって燃焼に際する当該ペレット組成物の燃焼速度が、1000psiにおいて0.5インチ/秒よりも実質的に早く、さらに好ましくは1000psiにおいて0.5インチ/秒よりも実質的に早くされている組成物である。

もう一つの好適態様において、本発明はアジド化合物を含有していないガス発生組成物の製造方法を提供し、この方法は、a) 重量計量したANおよび硝酸カリウム（“KN”）を熱水中に一緒に溶解し、b) 生成する溶液を冷却させ、次いで乾燥させて、乾燥PSANを生成させ、c) 粉末に粉砕し、このようにして得られた乾燥AN粉末の重量を計量し、d) TAGNからなる燃料を乾燥させ、次いで計量し、e) 上記乾燥AN粉末と乾燥燃料とを混合し、f) 生成する乾燥混合物を粉末に粉砕し、次いでg) この粉末を加圧下にペレットに成型する、工程からなる。

もう一つの態様において、本発明はアジド化合物を含有していないガス発生組成物の製造方法を提供し、この方法は、a) 重量計量したANをTAGNと混合し、次いで乾燥させ、生成する乾燥混合物を粉末に粉砕し、次いでb) この粉末を加圧下にペレットに成型する、工程からなる。

もう一つの好適態様において、本発明はアジド化合物を含有していないガス発生組成物の製造方法を提供し、この方法は、a) 湿式法により水またはアルコールにより湿

生剤の増量および分解を生じさせる。その燃焼特性が変えられて、ガス発生装置を適当に動作させることができず、あるいは過度の圧力の発生により破裂することさえあることから、この事象はエアバッグガス発生装置に使用されるガス発生剤にとって総合的に許容されない事象である。この問題を回避するためには、PSANのみの使用が必須である。

数種のAN相安定化方法が公知である。一例として、その結晶構造中に配合されたカリウムがANの相安定化に有効であることは周知である。最も通常的には、この目的に関して、水溶液中のANに、KN8~15重量%を添加する。しかしながら、この安定化には別種のカリウムもまた有効である。

ANのもう一つの相安定化方法は、AN粒子上に乾燥剤およびその他のコーティングを施す手段を包含する。

このANの特異な特徴は、ANを固形残留物を生成しない

いか、または大量の有毒ガスを生成させないエアバッグガス発生剤用途に対して許容される物理的性質（相変化問題は除く）を有する公知酸化剤の唯一の酸化剤にしている。過塩素酸アンモニウムは固形残留物は生成しないが、大量の有毒塩化水素を発生させる。PSANにより生成される固形残留物の量は、その安定化方法に直接依存するが、大部分の方法は、硝酸ナトリウムまたは過塩素酸カリウムなどのより慣用の酸化剤に比較して、少量のみの固形残留物を生成する。PSANが必須であることを除いて、有毒生成物を生成させない方法はいずれも、本発明で採用することができる。一例として、適量のシュウ酸カリウムをANと混合する方法も適当である。

酸化剤の必要量は、使用される燃料の種類に依存し、燃料の酸素平衡に基づいて当業者が容易に決定することができる。酸化剤と燃料との比は、生成するガス中に少過剰の酸素が存在しており、これにより一酸化炭素の生成量が最低にされるような量である。NOxの生成量を制限するために、大過剰の酸素は回避すべきである。

燃料

ガス発生剤の燃料成分は、TAGN、DAGN、MAGN、NTO、NTOの

塩、ウラゾール、トリアゾール類、テトラゾール類、GN、オキサミド、オキサリジヒドラジド、メラミン、各種ピリミジン類、およびこれらの化合物の混合物などの種々の窒素含有成分から選択することができる。

明白なように、これらの燃料の中の数種が他種よりも好適である。一般に、高窒素含有量および低炭素含有量を有する化合物が最良である。TAGNはまた、AN/燃料混合物の燃焼率を増大させることから有用である。酸化剤としてANを使用するガス発生剤は一般に、1000 psiにおいて、代表的に0.1インチ/秒よりも遅い、非常にゆっくりとした燃焼速度を有する。エアバッグガス発生剤では、約0.4~0.5インチ/秒よりも遅い燃焼速度は使用を困難にする。燃焼速度に対するその効果から、TAGNおよび多い方の濃度で存在するTAGNと別の燃料との混合物を使用すると好ましい。

前記したように、この燃料濃度は、燃焼生成物中に少量の酸素が生成されるように、酸化剤濃度と相関関係を有する。従って、燃料の相当範囲は一般に、燃料分子中の炭素、水素および酸素の比に依存して、約20~50重量%である。

結合剤

結合剤は、粒子状態のガス発生剤ペレットの強度が適当である大部分の組成物では不必要である。しかしながら、強度の追加を要する数種の組成物または或る種のガス発生剤では、結合剤が必要または望ましいことがある。

エポキシ、ポリカーボネート、ポリエステル類、ポリウレタン類またはブタジエンゴムなどの有機ポリマー結合剤は、これらの組成物に有用である。

有機ポリマー中には大量の炭素が存在することから、自

動車エアバッグ用のガス発生剤でそれらを使用する場合には、その量を慣用の推進剤の場合よりも低レベルにしなければならない。結合剤を使用する本発明の組成物の場合に、結合剤の量は約12重量%よりも多くない量であり、安定化されたAN酸化剤とともに使用される場合には、約2重量%~10重量%の範囲であることが好ましい。

本発明およびその好適実施態様を下記の例示的例により説明する。

ン中で乾燥させた。この乾燥した生成物を、12メッシュのふるいを通して分別し、次いでボールミルで混合し、細かい粉末に粉砕した。

例1に記載のとおり、圧縮成型し、測定した場合に、この組成物の燃焼速度は、1000 psiにおいて0.83イン

チ/秒であることが見出された。

この組成物からのペレット形成能力を、ペレットを高速錠剤形成プレスで圧縮成型することによって試験した。上記材料は、優れたペレット形成能力を有することが見出された。このようにして形成されたペレットを、実際のエアバッグガス発生装置をシミュレートするようにデザインされているガス発生装置において試験し、満足すべき機能を有することが見出された。

例3

下記の組成(重量%)を有するPSANとTAGNとの混合物を調製した: AN50.4%、KN8.9%およびTAGN40.7%。このガス発生組成物を、例2に記載のとおりして調製し、試験し、その燃焼速度は、1000 psiで0.78インチ/秒であることが見出された。

例4

下記の組成(重量%)を有するPSAN、TAGNおよびGNの混合物を調製した: PSAN59.40%、TAGN32.48%およびGN8.12%。

このガス発生組成物は、必要量のAN(50.49%)およびKN(8.91%)を、60~80℃に加熱しながら水中に溶解し、TAGNおよびGNを添加し、次いで攪拌しながら冷却させることによって製造した。生成する湿った固形物をパン上に展延し、次いで80℃においてオープン中で乾燥させた。この乾燥した生成物を、12メッシュのふるいを通して分別し、次いでボールミルで混合し、細

かい粉末に粉砕した。

この組成物の燃焼速度は、例1に記載のとおり圧縮成型し、試験した場合に、1000 psiで0.76インチ/秒であることが見出された。

例1

AN85%およびKN15%の混合物を、約80℃に加熱した時に、その固形ANおよびKNの全部が溶解されるのに十分な量の水とともに加熱することにより溶解して、相当量のPSANを製造した。この溶液を次いで、室温まで冷却させながら攪拌した。生成する湿った固形物を次いで、薄層上に展延し、次いで80℃のオープン中で乾燥させた。乾燥後に、この固形生成物を小型実験用粉砕機で粉砕して、細かい顆粒状生成物を得た。

下記の重量パーセントの組成を有するPSANとNTOとの混合物を調製した: PSAN52.5%およびNTO47.5%。これらの顆粒状固形物を配合し、次いでボールミルで細かい粉末に粉砕し、次いで圧縮成型によりペレットを形成した。

この組成物の燃焼速度は、1000 psiにおいて0.63インチ/秒であることが見出された。この燃焼速度は、既知の長さの円柱状ペレットを燃焼させるのに必要な時間

を測定することによって決定した。このペレットは、半インチ径のダイにおいて、約16,000ポンドの圧力の下に圧縮成型し、次いでその側面をエポキシ二酸化チタン抑制剤により被覆して、その側面に沿った燃焼を防止した。

この組成物からのペレット形成能力を、高速錠剤形成プレスでペレットを圧縮成型することによって試験した。上記材料は、優れたペレット形成能力を有することが見出された。このようにして形成されたペレットを、実際のエアバッグガス発生装置をシミュレートするようにデザインされているガス発生装置において試験し、満足すべき機能を有することが見出された。

例2

下記の組成(重量%)を有するPSANとTAGNとの混合物を調製した: PSAN60.4%およびTAGN39.6%。このガス発生組成物は、必要量のAN(51.34%)およびKN(9.06%)を、60~80℃に加熱しながら、水中に溶解し、TAGNを添加し、次いで攪拌しながら冷却させることによって製造した。生成する湿った固形物をパン上に展延し、次いで80℃においてオー

例5

下記の組成(重量%)を有するPSAN、TAGNおよびオキサミドの混合物を調製した: AN55.16%、KN9.74%、オキサミド7.02%およびTAGN28.08%。このガス発生組成物は例4に記載の方法により調製した。

この組成物の燃焼速度は、例1に記載のとおり圧縮成型し、試験した場合に、1000 psiで0.59インチ/秒であることが見出された。

例6

下記の組成(重量%)を有するPSANおよびTAGNの混合物を調製した: AN54.45%、KN6.05%およびTAGN39.50%。

この例では、KNの量をAN/KN混合物の10%に減少させた。一方、前例におけるKN使用量はAN/KN混合物の15%であった。

このガス発生組成物は例2に記載の方法により調製し、試験し、その燃焼速度は、1000 psiで0.75インチ/秒であることが見出された。

例7

下記の組成(重量%)を有するPSAN、TAGNおよびオキサミドの混合物を調製した: PSAN64.7%、TAGN31.

77%およびオキサミド3.53%。このガス発生組成物は例4に記載の方法により調製した。

この組成物の燃焼速度は、例1に記載のとおり圧縮成型し、次いで試験した場合に、1000 psiで0.59インチ/秒であることが見出された。

本発明を説明したが、特許請求される必須の特徴または特徴を下記に定義する:

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年7月26日

【補正内容】

請求の範囲

1. 車両または航空機乗員の膨脹性拘束デバイス用の、燃焼時に排出ガスを発生するアジド化合物を含有していないガス発生組成物の製造方法であって、該組成物が相安定化した硝酸アンモニウム(PSAN)および硝酸トリアミノグアニジン(TAGN)を含有する組成物であり、該製造方法が、(a)重量計量した硝酸アンモニウムおよび硝酸カリウムを、湿った状態の硝酸トリアミノグアニジンと混合し、次いで乾燥させ、生成する乾燥混合物を粉末に粉碎し、次いで(b)この粉末を加圧下にペレットに成型する工程からなる、前記製造方法。
2. 車両または航空機乗員の膨脹性拘束デバイス用の、燃焼時に排出ガスを発生するアジド化合物を含有していないガス発生組成物の製造方法であって、該組成物が相安定化した硝酸アンモニウム(PSAN)および硝酸トリアミノグアニジン(TAGN)を含有する組成物であり、該製造方法が、(a)湿式法により水またはアルコールにより調製した硝酸トリアミノグアニジンを生成し、(b)重量計量した上記湿った硝酸トリアミノグアニジンを、重量計量した乾燥硝酸アンモニウムおよび乾燥硝酸カリウムと混合して、湿った状態のガス発生剤混合物を生成し、(c)乾燥させ、このようにして得られた乾燥ガス発生剤混合物を粉碎して、粉末を生成し、次いで(d)この粉末を加圧下にペレットに成型する工程からなる、前記製造方法。
3. PSAN対TAGN比を、燃焼時に平衡排出ガス中に許容される酸素量が2.0容量%～3.0容量%より少なくなるように調節する、請求項1または2に記載の製造方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US94/08201
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(S) : C06B 47/08, 31/28, 45/10, 21/00 US CL : 149/19.1, 36, 46, 47, 109.6 According to International Patent Classification (IPC) : national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 149/19.1, 36, 46, 47, 109.6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPAT: PSAN, PHASE STABILIZED, AMMONIUM (w) NITRATE, TAGN, TRIAMINO GUANIDINE (w) NITRATE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 5,125,684 (CARTWRIGHT) 30 JUNE 1992. SEE COL. 2, LINES 60-67.	1-16
Y	US, A, 5,076,868 (DOLL ET AL.) 31 DECEMBER 1991. SEE COL. 1, LINE 54-COL. 2, LINE 2 AND COL. 4, LINES 60-66.	1-16
Y	US, A, 5,074,938 (CHI) 24 DECEMBER 1991. SEE COL. 4, LINES 53-63.	1-16
Y	US, A, 4,925,503 (CANTERBERRY ET AL.) 15 MAY 1990. SEE COL. 4, LINES 64-67.	1-16
Y	US, A, 4,234,363 (FLANAGAN) 18 NOVEMBER 1980. SEE COL. 2, LINES 55-67, COL. 3, LINES 40-42 AND COL. 4, LINES 27-29.	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation in other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 OCTOBER 1994		Date of mailing of the international search report 26 OCT 1994
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3603		Authorized officer EDWARD A. MILLER Telephone No. (703) 308-3267

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US94/08201
1. (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 3,954,528 (CHANG ET AL.) 04 MAY 1976. SEE COL. 3, LINES 25-52.	1-16
Y	US, A, 3,719,604 (PRIOR ET AL.) 06 MARCH 1973. SEE COL. 2, LINES 46-47 AND 55-56.	1-16
Y	US, A, 4,124,368 (BOYARS) 07 NOVEMBER 1978. SEE THE ABSTRACT.	1-16
Y	US, A, 4,552,736 (MISHRA) 12 NOVEMBER 1985. SEE THE ABSTRACT AND COL. 8, LINES 35-68.	1-16
Y	US, A, 4,909,549 (POOLE ET AL.) 20 MARCH 1990. SEE COL. 2, LINES 5-10 AND COL. 4, LINES 12-47.	1-16
Y	US, A, 4,931,112 (WARDLE ET AL.) 05 JUNE 1990. SEE COL. 2, LINES 25-26 AND 37-50.	1-16
Y	US, A, 4,948,439 (POOLE ET AL.) 14 AUGUST 1990. SEE COL. 4, LINES 43-54.	14-16
Y	US, A, 5,035,757 (POOLE) 30 JULY 1991. SEE COL. 9, LINES 23-25 AND 28.	1-16
Y	US, A, 5,098,683 (MEHROTRA ET AL.) 24 MARCH 1992. SEE THE ABSTRACT.	1-16
Y	US, A, 5,139,588 (POOLE) 18 AUGUST 1992. SEE COL. 12, LINES 48-55 AND 60-68.	1-16
Y	US, A, 5,197,758 (LUND ET AL.) 30 MARCH 1993. SEE THE ABSTRACT.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/US94/08201
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:	
3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
GROUP I. CLAIMS 1-13, DRAWN TO A COMPOSITION GROUP II. CLAIM 14, DRAWN TO A FIRST METHOD GROUP III. CLAIM 15, DRAWN TO A SECOND METHOD GROUP IV. CLAIM 16, DRAWN TO A THIRD METHOD	
1. <input checked="" type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.	
2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest	
<input checked="" type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	
<input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.	

NOTIFICATION OF DECISION CONCERNING PROTEST

International application No
PCT/US94/08201

Applicant's Protest of the Holding of Lack of Unity of Invention has been granted to the extent set forth below:

The protest is Granted in part in that the number of inventions has been reduced to three.

Unity of invention is considered firstly in relation to independent claims. However, since a dependent claim is defined by Annex B of the PCT Administrative Instructions as a claim which contains all the features of another claim AND is in the same category of claims as that other claim, claims 14-16 in the instant application are considered each to be independent claims since they are related to a process and not a composition.

Each of claims 14-16 include the specifics of a particular composition which would be considered to be the special technical feature among the claims if it can be shown that the composition avoids the prior art (see part (b) and part (c)(i) of Annex B of the Administrative Instructions). It has been set forth, however, in the Lack of Unity requirement mailed 30 August 1994 that claims 1-5 (the composition) does not avoid the prior art. Therefore, the composition cannot be considered to be the inventive link or special technical feature among these process claims.

The applicant contends that claims 14-16 share the same technical feature of producing phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) and mixing with a trimmerguanidine nitrate fuel. This feature of mixing is inherent in claim 5 of the composition which includes these two elements. Therefore, since claim 5 does not avoid the prior art, it is clear that this cannot be considered to be a special technical feature.

The applicant is correct, however, in that claims 15 and 16 are similar and cannot be separated for the reason that claim 16 includes every step provided in claim 15.

Furthermore, unity of invention exist between a composition and a process if the process inherently results in the composition AND if the composition corresponds to the contribution the process makes over the prior art (see part (e)(i) of Annex B of the Administrative Instructions). In the instant case, since the composition does not avoid the prior art, unity is lacking between the process claims and the composition.

Therefore, in light of the above, and upon reconsideration, the inventions are grouped as follows:

Group I: Claims 1-13, drawn to a composition

Group II: Claim 14, drawn to a first process

Group III: Claims 15 and 16, drawn to a second process